

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Mutsuhiko YOSHIOKA, et al.

GAU:

SERIAL NO: NEW APPLICATION

EXAMINER:

FILED: HERewith

FOR: STOPPER FOR CHEMICAL MECHANICAL PLANARIZATION, METHOD FOR MANUFACTURING SAME, AND CHEMICAL MECHANICAL PLANARIZATION METHOD

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed
- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-354528	December 6, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)
- ☐ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

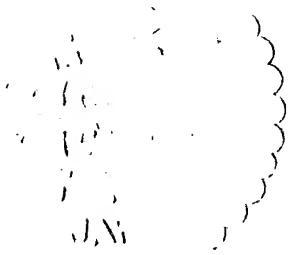
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日            2 0 0 2 年 1 2 月    6 日  
Date of Application:

出 願 番 号            特 願 2 0 0 2 - 3 5 4 5 2 8  
Application Number:  
[ST. 10/C]:            [ J P 2 0 0 2 - 3 5 4 5 2 8 ]

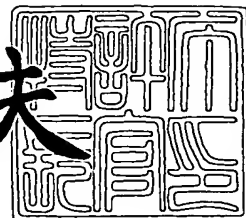
出      願      人            J S R 株 式 会 社  
Applicant(s):



2 0 0 3 年    9 月    4 日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出 証 番 号    出 証 特 2 0 0 3 - 3 0 7 2 4 6 2

【書類名】 特許願

【整理番号】 10081

【あて先】 特許庁長官殿

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 吉岡 睦彦

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 林 英治

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目 1 1 番 2 4 号 ジェイエスアール株式会社内

    【氏名】 池田 憲彦

【特許出願人】

    【識別番号】 000004178

    【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社

    【代表者】 吉田 淑則

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 013066

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 化学機械研磨ストッパー、その製造方法および化学機械研磨方法

【特許請求の範囲】

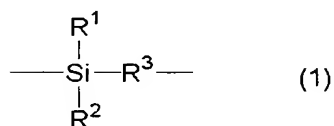
【請求項 1】 有機ケイ素ポリマーからなることを特徴とする化学機械研磨ストッパー。

【請求項 2】 有機ケイ素ポリマーがポリカルボシランであることを特徴とする請求項 1 記載の化学機械研磨ストッパー。

【請求項 3】 有機ケイ素ポリマーが下記一般式 (1) で表される繰り返し構造単位を有する重合体から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする請求項 1 記載の化学機械研磨ストッパー。

一般式 (1)

【化 1】



(式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2$ は、互いに独立に水素原子、炭素数 1～30 の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数 1～30 の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数 1～30 の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳香族基であり、 $\text{R}^3$ は、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、少なくとも 1 つの  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  と連結した置換基を有してもよい  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  と連結した炭素数 2～30 の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも 1 つの  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  と連結した炭素数 2～30 の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも 1 つの  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  と連結した炭素数 2～30 の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも 1 つの  $-\text{C}\equiv\text{C}-$  と連結した炭素数 2～30 の置換基を有してもよい二価の芳香族基)

【請求項 4】 ポリカルボシランおよび有機溶媒からなることを特徴とする化学機械研磨ストッパー形成用塗布液。

【請求項 5】 (A) ポリカルボシランおよび (B) 有機溶媒からなる塗布液を基板に塗布し、加熱することを特徴とする化学機械研磨ストッパーの製造方

法。

【請求項 6】 絶縁膜上に形成された金属膜を研磨液を用いて除去する際に、前記絶縁膜と前記金属膜との間にポリカルボシランからなる化学機械研磨ストッパーを設けることを特徴とする化学機械研磨方法。

【請求項 7】 金属膜がバリア金属からなる第 1 金属膜及びその上に形成された銅又は銅を主成分とする合金もしくは銅化合物からなる第 2 金属膜からなることを特徴とする請求項 6 記載の化学機械研磨方法。

【請求項 8】 半導体領域の上部に絶縁膜と絶縁膜上に設けられた化学機械研磨ストッパーとからなる 2 層であって開口部を有する層を形成し、前記化学機械研磨ストッパー及び前記開口部内にバリア金属からなる第 1 金属膜と銅又は銅を主成分とする合金もしくは銅化合物からなる第 2 金属膜とを堆積させて上記開口部内を上記堆積金属膜で充填し、化学機械研磨液によって前記化学機械研磨ストッパー上の上記第 2 金属膜を除去することを特徴とする化学機械研磨方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、化学機械研磨ストッパーに関する。更に詳しくは、本発明は、半導体装置の製造における配線パターンが設けられたウェハの化学機械研磨（以下、「CMP」ということもある。）において、 $\text{SiO}_2$ 、フッ素ドーパ $\text{SiO}_2$ 、有機・無機 SOG（Spin-on glass）材料などからなる層間絶縁膜を CMP 処理によるダメージから保護するためのストッパー膜およびこの膜を用いた化学機械研磨方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

半導体装置における金属配線やバリア膜等の CMP に用いられる研磨剤として、従来より、コロイダルシリカ及びコロイダルアルミナ等の無機粒子を含む水系分散体が多用されている。しかし、これらの水系分散体を用いる CMP 処理を行うと、層間絶縁膜にスクラッチや膜剥がれが生じやすいという問題がある。

【0003】

**【発明が解決しようとする課題】**

本発明は、上記の従来の問題を解決するものであり、層間絶縁膜の上層に特定の塗膜を積層することで、CMPによる層間絶縁膜のダメージを低減することを目的とする。

**【0004】****【課題を解決するための手段】**

本発明は、有機ケイ素ポリマーからなる化学機械研磨ストッパー、化学機械研磨ストッパー形成用塗布液および化学機械研磨方法に関する。

**【0005】****【発明の実施の形態】****【0006】**

(A) ポリカルボシラン

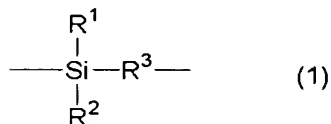
(A) 有機ケイ素ポリマー

本発明のエッチングストッパーは比誘電率が4以下である有機ケイ素ポリマーからなるものである。

これらの有機ケイ素ポリマーとしては、比誘電率が4以下、好ましくは3.5以下のポリカルボシランを挙げることができる。

特にこの有機ケイ素ポリマーとしては、下記一般式(1)で表される繰り返し構造単位を有する重合体(以下「重合体(1)」という)、が好ましい。

一般式(1)

**【0007】****【化2】**

(式中、 $\text{R}^1, \text{R}^2$ は、互いに独立に水素原子、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルキル基、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルケニル基、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルキニル基、または置換基を有してもよい芳

香族基であり、 $R^3$ は、 $-C\equiv C-$ 、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した置換基を有してもよい $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルキレン基、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルケニレン基、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルキニレン基、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよい二価の芳香族基)

【0008】

$R^1$ 、 $R^2$ の炭素数1～30の置換基を有してもよいアルキル基としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、オクチル基、ドデカニル基、トリフルオロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、クロロメチル基、アミノメチル基、ヒドロキシメチル基、シリルメチル基、2-メトキシエチル基等が、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルケニル基としてはビニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、3-ブテニル基、5-ヘキセニル基、1,3-ブタジエニル基、3,3,3-トリフルオロ-1-プロペニル基等が、炭素数1～30の置換基を有してもよいアルキニル基としてはエチニル基、1-プロピニル基、2-プロピニル基、ブチニル基、トリメチルシリルエチニル基、フェニルエチニル基等が、または置換基を有してもよい芳香族基としてはフェニル基、ナフチル基、ピラジニル基、4-メチルフェニル基、4-ビニルフェニル基、4-エチニルフェニル基、4-アミノフェニル基、4-クロロフェニル基、4-ヒドロキシフェニル基、4-カルボキシフェニル基、4-メトキシフェニル基、4-シリルフェニル基等が、 $R^3$ の少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した置換基を有してもよい $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルキレン基としてはエチレン基、プロピレン基、テトラメチレン基、テトラフルオロエチレン基等に $-C\equiv C-$ が1または2個結合した基が挙げられ、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルケニレン基としてはビニレン基、プロペニレン基、ブタジエニレン基等に $-C\equiv C-$ が1または2個結合した基が、少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した炭素数2～30の置換基を有してもよいアルキニレン基としてはエチニレン基、プロピニレン基、ブチニレン基等に $-C\equiv C-$ が1または2個結合した基が、

少なくとも1つの $-C\equiv C-$ と連結した置換基を有してもよい二価の芳香族基としてはフェニレン基、ナフチレン基、ビフェニレン基、アントラセネディル基、ピリジネディル基、チオフェネディリル基、フルオロフェニレン基、クロロフェニレン基、メチルフェニレン基、シリルフェニレン基、ヒドロキシフェニレン基、アミノフェニレン基、フェニレンメチレンフェニレン基、フェニレンオキシフェニレン基、フェニレンプロピリデンフェニレン基、フェニレン（ヘキサフルオロプロピリデン）フェニレン基等に $-C\equiv C-$ が1または2個結合した基が挙げらる。

#### 【0009】

本発明で使用する一般式（1）で表される含ケイ素高分子化合物は、具体的には繰り返し単位がシリレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、メチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジエチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ヘキシルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、ビニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、エチニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロペニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、2-プロピニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、トリフルオロメチルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、3,3,3-トリフルオロプロピルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-メチルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレン



エチニレン、4-ビニルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、4-エチニルフェニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルエチニルシリレンエチニレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレンエチニレン (5-メチル-1,3-フェニレン) エチニレン、フェニルシリレンエチニレン (5-メチル-1,3-フェニレン) エチニレン、フェニルシリレンエチニレン (5-シリル-1,3-フェニレン) エチニレン、フェニルシリレンエチニレン (5-ヒドロキシ-1,3-フェニレン) エチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,7-ナフチレンエチニレン、シリレンエチニレン-5,10-アントラセネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-4,4'-ビフェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンメチレン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-プロピリデン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレン-2,2-(1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロプロピリデン)-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-1,4-フェニレンオキシ-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,5-ピリジネディルエチニレン、フェニルシリレンエチニレン-2,5-チオフェネディルエチニレン、メチルシリレンエチニレンメチレンエチニレン、フェニルシリレン-1,4-フェニレン (フェニルシリレン) エチニレン-1',3-フェニレンエチリニレン、フェニルシリレンオキシ (フェニルシリレン) エチニレン、フェニルシリレンオキシ (フェニルシリレン) エチニレン-1',4'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンイミノ (フェニルシリレン) エチニレン-1',3'-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンイミノ (フェニルシリレン) エチニレン-1',4'-フェニレンエチニレン、シリレン-1,3-フェニレンエチニレン、シリレン-1,4-フェニレンエチニレン、シリレン-1,2-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,4-フェニレンエチニレン、フェニルシリレン-1,2-フェニレンエチニレン、ジフェニルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1,3-フェニレンエチニレン、メチルシリレン-1,4-フェニレンエチ

ニレン、メチルシリレンー1, 2-フェニレンエチニレン、ジメチルシリレンー1, 3-フェニレンエチニレン、ジエチルシリレンー1, 3-フェニレンエチニレン、フェニルシリレンー1, 3-ブタジイニレン、ジフェニルシリレンー1, 3-ブタジイニレン、フェニルシリレンメチレンエチニレン、ジフェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン、フェニルシリレンメチレンエチニレンメチレン、シリレンー1, 4-フェニレンエチニレンー1', 4'-フェニレン、メチルシリレンー1, 4-フェニレンエチニレンー1', 4'-フェニレン、ジメチルシリレンー1, 4-フェニレンエチニレンー1', 4'-フェニレン、フェニルシリレンー1, 4-フェニレンエチニレンー1', 4'-フェニレン等が挙げられる。

一般式(1)で表される有機珪素ポリマーの重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは500~500000である。これらの含ケイ素高分子化合物の形態は常温で固体もしくは液状である。

#### 【0010】

一般式(1)で表される有機ケイ素ポリマーの製造方法としては、塩基性酸化物、金属水素化物、金属化合物を触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(特開平7-90085、特開平10-120689、特開平11-158187)や、塩基性酸化物を触媒としてエチニルシラン化合物の脱水素重合を行う方法(特開平9-143271)、有機マグネシウム試薬とジクロロシラン類を反応させる方法(特開平7-102069、特開平11-029579)、塩化第一銅と三級アミンを触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(Hua Qin Liu and John F. Harrod, The Canadian Journal of Chemistry, Vol. 68, 1100-1105(1990))、酸化マグネシウムを触媒としてジエチニル化合物とシラン化合物の脱水素共重合を行う方法(特開平7-90085および特開平10-204181)等が使用できるが、特にこれらの方法に限定されるものではない。

#### 【0011】

##### (B) 有機溶剤

本発明の膜形成用組成物は、(A)成分を、(B)有機溶剤に溶解または分散してなる。

本発明に使用する (B) 有機溶剤としては、例えば、*n*-ペンタン、*i*-ペンタン、*n*-ヘキサン、*i*-ヘキサン、*n*-ヘプタン、*i*-ヘプタン、2, 2, 4-トリメチルペンタン、*n*-オクタン、*i*-オクタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサンなどの脂肪族炭化水素系溶媒；ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン、トリメチルベンゼン、メチルエチルベンゼン、*n*-プロピルベンゼン、*i*-プロピルベンゼン、ジエチルベンゼン、*i*-ブチルベンゼン、トリエチルベンゼン、ジ-*i*-プロピルベンゼン、*n*-アミルナフタレン、トリメチルベンゼンなどの芳香族炭化水素系溶媒；メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、*i*-プロパノール、*n*-ブタノール、*i*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*t*-ブタノール、*n*-ペンタノール、*i*-ペンタノール、2-メチルブタノール、*sec*-ペンタノール、*t*-ペンタノール、3-メトキシブタノール、*n*-ヘキサノール、2-メチルペンタノール、*sec*-ヘキサノール、2-エチルブタノール、*sec*-ヘプタノール、ヘプタノール-3、*n*-オクタノール、2-エチルヘキサノール、*sec*-オクタノール、*n*-ノニルアルコール、2, 6-ジメチルヘプタノール-4、*n*-デカノール、*sec*-ウンデシルアルコール、トリメチルノニルアルコール、*sec*-テトラデシルアルコール、*sec*-ヘプタデシルアルコール、フェノール、シクロヘキサノール、メチルシクロヘキサノール、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、ベンジルアルコール、フェニルメチルカルビノール、ジアセトンアルコール、クレゾールなどのモノアルコール系溶媒；エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ペンタンジオール-2, 4、2-メチルペンタンジオール-2, 4、ヘキサンジオール-2, 5、ヘプタンジオール-2, 4、2-エチルヘキサンジオール-1, 3、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリンなどの多価アルコール系溶媒；アセトン、メチルエチルケトン、メチル-*n*-プロピルケトン、メチル-*n*-ブチルケトン、ジエチルケトン、メチル-*i*-ブチルケトン、メチル-*n*-ペンチルケトン、エチル-*n*-ブチルケトン、メチル-*n*-ヘキシルケトン、ジ-*i*-ブチルケトン、トリメチルノナノン、シクロヘキサノン、2-ヘキサノン、メチルシクロヘキサノン、2, 4-ペンタンジオン、アセトニル

アセトン、ジアセトンアルコール、アセトフェノン、フェンチオンなどのケトン系溶媒；エチルエーテル、i-プロピルエーテル、n-ブチルエーテル、n-ヘキシルエーテル、2-エチルヘキシルエーテル、エチレンオキシド、1, 2-プロピレンオキシド、ジオキソラン、4-メチルジオキソラン、ジオキサン、ジメチルジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、エチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノ-2-エチルブチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノ-n-ヘキシルエーテル、エトキシトリグリコール、テトラエチレングリコールジ-n-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノプロピルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフランなどのエーテル系溶媒；ジエチルカーボネート、酢酸メチル、酢酸エチル、 $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\gamma$ -バレロラクトン、酢酸n-プロピル、酢酸i-プロピル、酢酸n-ブチル、酢酸i-ブチル、酢酸sec-ブチル、酢酸n-ペンチル、酢酸sec-ペンチル、酢酸3-メトキシブチル、酢酸メチルペンチル、酢酸2-エチルブチル、酢酸2-エチルヘキシル、酢酸ベンジル、酢酸シクロヘキシル、酢酸メチルシクロヘキシル、酢酸n-ノニル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、酢酸エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸エチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノエチルエーテル、酢酸ジエチレングリコールモノ-n-ブチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノエチルエーテル、酢酸プロピレングリコールモノプロピルエーテ

ル、酢酸プロピレングリコールモノブチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジ酢酸グリコール、酢酸メトキシトリグリコール、プロピオン酸エチル、プロピオン酸 *n*-ブチル、プロピオン酸 *i*-アミル、シュウ酸ジエチル、シュウ酸ジ-*n*-ブチル、乳酸メチル、乳酸エチル、乳酸 *n*-ブチル、乳酸 *n*-アミル、マロン酸ジエチル、フタル酸ジメチル、フタル酸ジエチルなどのエステル系溶媒；*N*-メチルホルムアミド、*N*，*N*-ジメチルホルムアミド、*N*，*N*-ジエチルホルムアミド、アセトアミド、*N*-メチルアセトアミド、*N*，*N*-ジメチルアセトアミド、*N*-メチルプロピオンアミド、*N*-メチルピロリドンなどの含窒素系溶媒；硫化ジメチル、硫化ジエチル、チオフエン、テトラヒドロチオフエン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、1，3-プロパンスルトンなどの含硫黄系溶媒などを挙げることができる。

これらの溶剤は、1種単独でまたは2種以上を組み合わせ用いることができる。

#### 【0012】

その他の添加剤

本発明の膜形成用組成物には、さらに硬化促進剤、コロイド状シリカ、コロイド状アルミナ、有機ポリマー、界面活性剤、シランカップリング剤、トリアゼン化合物などの成分を添加してもよい。

#### 【0013】

このようにして得られる化学機械研磨ストッパーは、CMP処理に対する耐性に優れることから、LSI、システムLSI、DRAM、SDRAM、RDRA M、D-RDRAMなどの半導体素子用途に有用である。

本発明の化学機械研磨ストッパーを用いた研磨方法としては例えば次のような例がある。シリコンウエハ、SiO<sub>2</sub>ウエハ、SiNウエハ、SiCウエハ、SiCOウエハ、SiCNウエハ、SiCONウエハなどの基材上に形成された絶縁膜上に本発明の化学機械研磨ストッパーを形成した後、開口部を形成し、前記化学機械研磨ストッパー上および前記開口部内に配線用金属を充填し、配線金属の不要部分を化学機械研磨液を用いて除去する。

ここで、絶縁膜としてはポリシロキサン、ポリシルセスキオキサン、CVD- $\text{SiO}_2$ 膜、CVD-カーボンドープ $\text{SiO}_2$ 膜などの無機系絶縁膜を挙げることができる。

絶縁膜上に化学機械研磨ストッパーを形成するには、まず有機ポリマーと有機溶剤とからなる塗布液をスピコート、浸漬法、ロールコート法、スプレー法などの塗装手段により塗布する。

#### 【0014】

この際の膜厚は、乾燥膜厚として、1回塗りで厚さ $0.02 \sim 1.5 \mu\text{m}$ 程度、2回塗りで厚さ $0.04 \sim 3 \mu\text{m}$ 程度の塗膜を形成することができる。その後、常温で乾燥するか、あるいは $80 \sim 600^\circ\text{C}$ 程度の温度で、通常、 $5 \sim 240$ 分程度加熱して乾燥することにより、化学機械研磨ストッパーを形成することができる。この際の加熱方法としては、ホットプレート、オーブン、ファーネスなどを使用することができ、加熱雰囲気としては、大気下、窒素雰囲気、アルゴン雰囲気、真空下、酸素濃度をコントロールした減圧下などで行うことができる。

また、電子線や紫外線を照射することによっても、化学機械研磨ストッパーを形成させることができる。

続いて、絶縁膜および化学機械研磨ストッパーからなる2層膜に開口部を形成し、化学機械研磨ストッパー上および開口部内に金属層を堆積させる。

ここで、金属層としては、窒化チタン( $\text{TiN}$ )膜やタンタル( $\text{Ta}$ )膜もしくは窒化タンタル( $\text{TaN}$ )膜等のバリア金属からなる第1金属膜と銅又は銅を主成分とする合金もしくは銅化合物からなる第2金属膜とを堆積させたものが通常用いられる。

図1に金属膜形成後の本発明の適用例を示す。

金属膜形成後、不要な金属はCMPにより除去され、図2に示すような構造を得ることができる。

ここで、金属膜を除去することのできる研磨液は、公知の研磨液のいずれでもよく、本発明の化学機械研磨ストッパーはどのような研磨液に対しても絶縁膜の膜減りやスクラッチを抑えることができる。

## 【0015】

## 【実施例】

以下、実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明する。

なお、実施例および比較例中の部および％は、特記しない限り、それぞれ重量部および重量％であることを示している。

また、実施例中における膜形成用組成物の評価は、次のようにして測定したものである。

## 【0016】

重量平均分子量 ( $M_w$ )

下記条件によるゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC) 法により測定した。

試料：テトラヒドロフランを溶媒として使用し、試料 1 g を、100 cc のテトラヒドロフランに溶解して調製した。

標準ポリスチレン：米国プレッシャーケミカル社製の標準ポリスチレンを使用した。

装置：米国ウオーターズ社製の高温高速ゲル浸透クロマトグラム (モデル 150-C ALC/GPC)

カラム：昭和電工 (株) 製の SHODEX A-80M (長さ 50 cm)

測定温度：40℃

流速：1 cc/分

CMP 耐性

塗膜を以下の条件で CMP 研磨した。

スラリー：シリカー過酸化水素系

研磨圧力：400 g/cm<sup>2</sup>

研磨時間：180 秒

CMP 前後での塗膜の膜厚変化と 35 万ルクスの表面観察用ランプでの外観検査から下記基準で評価した。

○：膜厚変化 2 % 以下で塗膜に傷や剥がれが確認されない

×：膜厚変化が 2 % 越える、あるいは塗膜に傷や剥がれが確認される

## 【0017】

## 合成例 1

## 合成例 1

ポリ（フェニルシリレンエチニレン-1, 3-フェニレンエチニレン）をシクロヘキサノンに溶解させ、15重量%の溶液とした。これを溶液①とする。

この溶液①を0.2・孔径のテフロン製フィルターでろ過し、塗膜の比誘電率を測定した。

比誘電率は3.0であった。

## 【0018】

## 合成例 2

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン77.04 gとテトラメトキシシラン24.05 gとテトラキス（アセチルアセトナート）チタン0.48 gを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル290 gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、イオン交換水84 gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン25 gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールと水を含む溶液を149 gエバポレーションで除去し、溶液②を得た。

このようにして得られた加水分解縮合物（加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方）の重量平均分子量は、8,900であった。

## 【0019】

## 合成例 3

石英製セパラブルフラスコ中で、メチルトリメトキシシラン77.04 gとテトラメトキシシラン24.05 gとテトラキス（アセチルアセトナート）チタン0.48 gを、プロピレングリコールモノプロピルエーテル290 gに溶解させたのち、スリーワンモーターで攪拌させ、溶液温度を60℃に安定させた。次に、イオン交換水84 gを1時間かけて溶液に添加した。その後、60℃で2時間反応させたのち、アセチルアセトン25 gを添加し、さらに30分間反応させ、反応液を室温まで冷却した。50℃で反応液からメタノールと水を含む溶液を1



49 g エバポレーションで除去し、反応液①を得た。

このようにして得られた加水分解縮合物（加水分解物およびその縮合物もしくはいずれか一方）の重量平均分子量は、8,900であった。

#### 【0020】

##### 実施例 1

8 インチシリコンウエハ上に、スピコート法を用いて合成例 3 で得られた反応液①を塗布し、ホットプレート上で 100℃で 1 分間、さらに 420℃の窒素雰囲気の中オープンで 30 分間基板を焼成し、基板 A を得た。この際の塗膜の膜厚は 500 nm に調整した。

合成例 1 で得られた溶液①を 0.2  $\mu$ m 孔径のテフロン製フィルターでろ過した後、基板 A 上に、スピコート法を用いて膜厚 100 nm となるように塗布し、ホットプレート上で 100℃で 2 分間、さらに 420℃の窒素雰囲気の中オープンで 30 分間基板を焼成した。

この基板の CMP 耐性を評価したところ、CMP 前後での塗膜の膜厚変化は 0.5% であった。また、CMP 後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

#### 【0021】

##### 実施例 2

実施例 1 において、合成例 1 で得られた溶液①の代わりに合成例 2 で得られた 0.2  $\mu$ m 孔径のテフロン製フィルターでろ過した溶液②を用いた以外は、実施例 1 と同様な操作で得られた基板 A 上に、スピコート法を用いて膜厚 100 nm となるように塗布し、ホットプレート上で 100℃で 2 分間、さらに 420℃の窒素雰囲気の中オープンで 30 分間基板を焼成した。

この基板の CMP 耐性を評価したところ、CMP 前後での塗膜の膜厚変化は 0.8% であった。また、CMP 後も基板に傷や剥がれは認められなかった。

#### 【0022】

##### 【発明の効果】

本発明によれば、比誘電率 4 以下の有機ポリマーからなる化学機械研磨ストッパーを使用することにより、CMP 処理によるダメージの少ない半導体用塗膜（層間絶縁膜用材料）を提供することが可能である。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

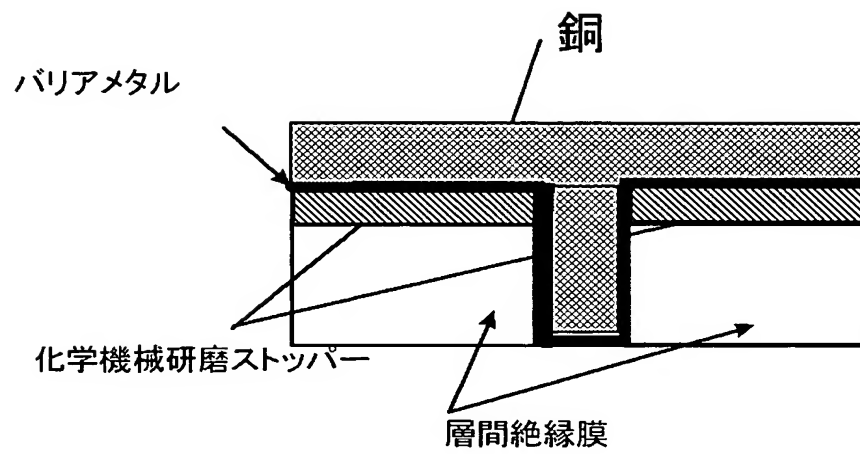
絶縁膜および化学機械研磨ストッパーからなる 2 層膜に開口部を形成し、化学機械研磨ストッパー上および開口部内に金属層を堆積した構造を示す。

**【図2】**

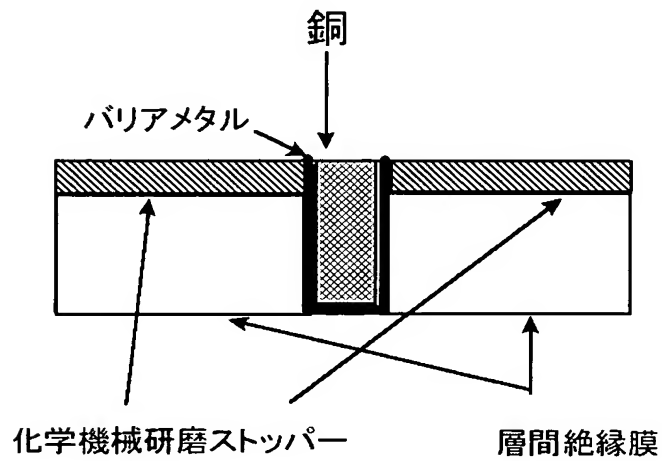
化学機械研磨により不要な金属を除去した後の構造を示す。

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 半導体装置の製造における配線パターンが設けられたウェハの化学機械研磨において、 $\text{SiO}_2$ 、フッ素ドーパ $\text{SiO}_2$ 、有機・無機 $\text{SOG}$ （ $\text{Spin-on glass}$ ）材料などからなる層間絶縁膜をCMP処理によるダメージから保護する。

【解決手段】 絶縁膜上に形成された金属膜を研磨液を用いて除去する際に、前記絶縁膜と前記金属膜との間にポリカルボシランからなる化学機械研磨ストッパーを設けることを特徴とする化学機械研磨方法およびポリカルボシランからなる化学機械研磨ストッパー。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 4 5 2 8
受付番号	5 0 2 0 1 8 4 7 1 4 7
書類名	特許願
担当官	大竹 仁美 4 1 2 8
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 0 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】 平成 14 年 12 月 6 日

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 5 4 5 2 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [ 0 0 0 0 0 4 1 7 8 ]

1. 変更年月日 1 9 9 7 年 1 2 月 1 0 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地 2 丁目 1 1 番 2 4 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
2. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 6 日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
3. 変更年月日 2 0 0 3 年 5 月 1 9 日  
[変更理由] 名称変更  
住所変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 ジェイエスアール株式会社
4. 変更年月日 2 0 0 3 年 6 月 2 7 日  
[変更理由] 名称変更  
住 所 東京都中央区築地五丁目 6 番 1 0 号  
氏 名 J S R 株式会社